

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-27318

① Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)2月5日

C 01 B 33/113

6526-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全8頁)

⑥ 発明の名称 SiO₂微粉末の製造方法およびその装置

⑦ 特 願 昭60-165676

⑧ 出 願 昭60(1985)7月29日

⑨ 発 明 者	船 橋 敏 彦	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑩ 発 明 者	上 田 憲 一	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑪ 発 明 者	内 村 良 治	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑫ 発 明 者	小 口 征 男	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑬ 出 願 人	川崎製鉄株式会社	神戸市中央区北本町通1丁目1番28号	
⑭ 代 理 人	弁理士 杉村 曉秀	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称 SiO₂微粉末の製造方法およびその装置

2. 特許請求の範囲

1. SiO₂粉末と炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合物を、0.1気圧以下に減圧した非酸化性雰囲気中の1300~2000℃の温度域で熱処理し、SiO₂の蒸気を発生させ、該SiO₂蒸気を前記非酸化性ガスにより凝縮させかつ移送し、SiO₂粉末として回収することを特徴とするSiO₂微粉末の製造方法。
2. SiO₂系原料と炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合物を0.1気圧以下に減圧した非酸化性雰囲気中の1300~2000℃の温度域で熱処理し、SiO₂の蒸気を発生させ、該SiO₂蒸気を前記非酸化性ガスにより凝縮させかつ移送し、SiO₂粉末として回収する一方で、減圧熱処理された原料の残部成分をも別に回収することを特徴とするSiO₂微粉末の製造方法。
3. SiO₂粉末またはSiO₂系原料と炭素含有物お

および/または金属珪素粉末との混合物を減圧熱処理するための炉と、SiO₂粉末を回収するための回収装置と、炉と回収装置との間を接続する気密の搬送路とからなり、

前記炉にはその中を非酸化性雰囲気中に保持するとともに発生したSiO₂蒸気あるいは凝縮したSiO₂粉末を回収装置まで移送するために設けた非酸化性ガス導入管、および加熱装置を設け、

一方前記回収装置内にはフィルターを設置してなる

ことを特徴とするSiO₂微粉末の製造装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、SiO₂粉末の製造方法およびその装置に関するもので、とくに、0.1μm以下の超微細アモルファス状のSiO₂粉末を製造する方法および装置に関するものである。

SiO₂粉末は、Si₃N₄、SiCといった近年非常に注目されているファインセラミックス粉末の原料と

なり得るものであり、とりわけ本発明で得られるような SiO_2 粉末は $0.1\ \mu\text{m}$ 以下という微細なもので、極めて活性に富み、セラミックス合成用原料として工業的利用価値は非常に高い。

(従来の技術)

SiO_2 微粉末の製造に関する従来技術としては、例えば特公昭59-50601号公報に開示されているように、 SiO_2 と炭素、あるいは、 SiO_2 と金属 Si の混合物を 1500°C 以上の高温度の減圧下で反応させて SiO 蒸気を発生させ、該 SiO 蒸気を還元窒化または還元炭化もしくは減圧した酸素雰囲気内に断熱膨張で噴射させることにより、粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のアモルファス状 SiO_2 微粉末を得る方法およびそのための装置が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

上述した SiO_2 微粉末製造に関する従来技術は、少量生産の場合であれば良いが、多量に製造しようとする、 SiO_2 蒸気を移送するためのパイプが凝縮した SiO_2 によって閉塞したりする。しかも、断熱膨張で噴射させるためのノズルが SiO_2 蒸気に

よって被覆されてノズルとしての役割を果たさなくなったり、反応物がノズルの部分に蓄積して閉塞してしまう場合もあり、断熱膨張によって SiO_2 微粉末を得る方法は真に工業化・量産化に適した製造方法・装置とは言えない。

本発明は、 SiO_2 微粉末を製造する方法および装置に関しての上記従来技術のもつ問題点が克服できると共に $0.1\ \mu\text{m}$ 以下という極めて微細の SiO_2 微粉末の量産化に適した製造方法および装置を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、 SiO_2 系原料と、炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合物から SiO_2 微粉末を製造する手段について種々検討した。その結果、前述の従来製造方法における断熱膨張で噴射させるという製造技術上の繁雑さや困難さなしに容易に $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 微粉末が得られる方法として前記混合粉末等を減圧下で熱処理して SiO_2 蒸気を発生させ、その SiO_2 蒸気を非酸化性ガスを用いて気相中で凝縮させた場合、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の

極めて微細な SiO_2 粉末が安定して量産化できることを見出した。

すなわち、本発明法の要旨構成とするところは、第1に、 SiO_2 系原料と炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合物を、 0.1 気圧以下に減圧した非酸化性雰囲気中の $1300\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理し、 SiO_2 の蒸気を発生させ、該 SiO_2 蒸気を前記非酸化性ガスにより凝縮させかつ移送し、 SiO_2 粉末として回収することにより、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 微粉末を製造すること、

第2に、 SiO_2 系原料と炭素含有物および/または金属珪素粉末との混合物を、 0.1 気圧以下に減圧した非酸化性雰囲気中の $1300\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理し、 SiO_2 の蒸気を発生させ、該 SiO_2 蒸気を前記非酸化性ガスにより凝縮させかつ移送し、 SiO_2 粉末として回収する一方で、減圧熱処理された原料の残部をも別に回収することを特徴とする点にある。

そして、上記各方法の実施に使用する装置として、 SiO_2 粉末または SiO_2 系原料と炭素含有物およ

び/または金属珪素粉末との混合物を減圧加熱処理するための炉と、 SiO_2 粉末を回収するための回収装置と、炉と回収装置との間を接続する気密の移送路とからなり、前記炉には、その中を非酸化性雰囲気に保持すると共に発生した SiO_2 蒸気あるいは凝縮した SiO_2 粉末を回収装置まで移送するために設置した非酸化性ガス導入管および加熱装置を設けてなる容器を收容し、一方前記回収装置内にはフィルターを設置してなる SiO_2 微粉末の製造装置を提案する。

かかる製造装置の具体的構成を第1図と第2図に示す概念図をもとに説明する。第1図において、1は原料混合物を減圧加熱処理するための炉（真空炉）であり、必要に応じて断熱材が内張りされあるいは水冷されている。2は前記混合物を入れるための容器（ルツボ）である。3は加熱装置であり、高周波コイルあるいは抵抗加熱用ヒーター等を用いる。4は炉内および容器内に外部から非酸化性ガスを導入するための導入管である。5は SiO_2 蒸気が気相凝縮した結果、生成する SiO_2 微粉

末を捕集するためのフードであり、6はそれを移送するための(パイプ)である。7は、 SiO 微粉末の回収装置の胴部で、8は回収用のフィルターである。9は SiO 微粉末排出用のバルブである。10は真空排出用の真空ポンプに接続するためのパイプである。

次に第2図の例は、横型の炉の場合を示し、第1図と同一の符号は同じ構造を示している。なお、4は炉外から非酸化性ガスを注入するための導入口であるが、第1図とは異なり、多数個のガス導入口を設けても良い。そして、11は SiO 微粉末を効率的に回収するためのマッフルであり、6'はマッフル11と回収装置とをつなぐ移送するためのパイプ状移送路である。第1図と第2図における SiO 微粉末回収としてフィルタータイプの装置を示したが、その他にサイクロン方式、コットレルタイプの電気集塵装置なども適用可能であり、さらには、これらの装置の併用も好適に用いられる。

また、この他に SiO_2 成分を含む物質も原料として有効である。

なお、こうした SiO_2 を含む酸化物を用いる場合、 SiO 蒸気として SiO 成分のみを揮発させた後、原料の残部成分、すなわちジルコン粉末からはジルコニア(ZrO_2)を、ムライト粉末からはアルミナ(Al_2O_3)を、そしてワラストナイト粉末からカルシア(CaO)を同時に回収することができる。これらの場合、不純物成分が、減圧下の熱処理によって SiO と一緒に揮発するので、高純度な酸化物が得られる。

次に本発明においては、以上の SiO_2 系原料に対して炭素含有物を混合するが、炭素含有物としては石油コークスや石炭ピッチ、カーボンブラック、各種有機樹脂などいずれを用いても本発明の目的は達成される。

また、炭素含有物のかわりに金属珪素粉末を用いても同様であり、そして炭素含有物と金属珪素粉末を同時に混合しても同様である。

次に本発明においては、 SiO_2 系原料と、炭素含

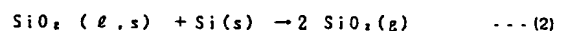
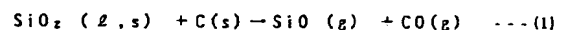
(作 用)

さて、課題解決のために採用した上記手段に関し、以下にその構成の具体的内容を説明する。

本発明法の実施に際して原料として用いる SiO_2 系原料粉末は、特に限定されないが、 SiO_2 粉末としては SiO 蒸気を効率的に発生させるためには、微細な粉末の方が望ましい。また、得られる SiO 微粉末を高純度に維持するために、使用する SiO_2 粉末も高純度のものの方が良い。例えば天然の高純度石英粉末や水ガラスに酸あるいは炭酸ガスを反応させて製造される；いわゆる湿式法による SiO_2 粉末などが好適である。また、 SiO_2 を含む酸化物粉末も原料として有効である。本発明に好適な SiO_2 を含む酸化物としては、ジルコン($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)粉末、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)粉末、ワラストナイト($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)粉末などがある。さらにはこうした成分を含有する酸化物のガラス粉末も使用可能である。これらの SiO_2 を含む酸化物のうち最も本発明法に好適なものはジルコン($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)粉末である。

有物および／または金属珪素粉末とを十分に混合し、混合粉末のままあるいはそれを成形体にして、0.1気圧以下の非酸化性雰囲気中の減圧下1300～2000℃の温度範囲で熱処理を行う。雰囲気内の圧力は、効率的に SiO 蒸気を発生させるためには、以下にのべるとおり0.1気圧以下にする必要がある。

例えば SiO_2 粉末と炭素含有物、あるいは金属Si粉末とを混合し、高温で熱処理した場合、下記(1)、(2)式により、それぞれ反応が進行し、 SiO_2 蒸気が発生する。



(1)式の反応を1気圧で継続して進行させるために必要な熱力学的温度は、1750℃以上である。ところが上記したような減圧雰囲気になれば、(1)式の反応を進行させるために必要な熱力学的な温度は、例えば0.1気圧下では1640℃、0.01気圧下では1540℃となり、圧力を1桁下げれば、反応に必要

な熱処理温度は100℃で同後低下することがわかる。このことから(1)、(2)式の反応を減圧下で行えば、低温度、短時間で熱処理ができ、SiO₂蒸気を効率良く発生させることができる。

次に、炉内反応域の雰囲気としては、N₂、Ar、COなどの非酸化性雰囲気が好適である。そして雰囲気内における熱処理の温度として、1300～2000℃の範囲を採用する理由は、1300℃以下ではSiO₂蒸気は発生しないからであり、2000℃以上では、SiO₂蒸気の発生には十分な温度であるが、高温度すぎて、原料酸化物の焼結が生じ、SiO₂蒸気の発生が阻害されたり、またエネルギーコストから考えて不経済であるから、かかる1300～2000℃の範囲に限定したのである。

以上の減圧熱処理条件でSiO₂蒸気を発生させるが、さらに、本発明は熱処理の際に外部から非酸化性ガスを減圧熱処理のための炉の中に導入し、炉内で発生したSiO₂蒸気を気相中で凝縮させると同時に気密状態の搬送路を経て回収装置部へ搬送し、SiO₂微粉末として回収する。このとき外部よ

り炉内に導入する非酸化性ガスとしては、N₂、Ar、CO、H₂などのガスが好適である。こうした非酸化性ガスを外部から導入する理由には以下の三つの目的がある。

- ① SiO₂蒸気を効率良く被熱処理物から搬送除去させる。
- ② SiO₂蒸気を急冷することによって気相から急速に凝縮させてSiO₂を超微粉化させる。
- ③ 生成したSiO₂微粉末を気流に乗せて粉末回収装置まで搬送させる。

この点SiO₂微粉末の製造方法に関しての従来技術である特公昭59-50601号公報によれば、SiO₂蒸気を先細ノズル、または末広ノズルを用いて0.6～数マッハの速度でノズルから噴射し、断熱膨張させることによって急冷し、SiO₂微粉末を得る。しかし、本発明の場合、かような製造技術および製造装置上の繁雑さなしに、単に外部から炉内に非酸化性ガスを導入することによって発生したSiO₂蒸気を気相中でそのまま凝縮・搬送させ、容易にSiO₂微粉末を製造することが可能である。

本発明においては、非酸化性ガスを注入する目的として、前述の①～③が挙げられるが、SiO₂蒸気からのSiO₂粉末の生成の過程については、SiO₂蒸気から被熱処理物からの発生と同時に、注入した非酸化性ガスの急冷作用によりSiO₂微粉末が気相中で凝縮により生成すると考えられる。以上の過程で生成したSiO₂微粉末を注入した非酸化性ガスの気流に乗せて粉末回収装置まで搬送させることができる。

本発明にあつては、SiO₂系原料と炭素含有物および/または金属珪素粉末との配合比を、モル比(C/SiO₂、Si/SiO₂、C+Si/SiO₂)で表して0.4～2.0の範囲内にすれば、さらに高回収率が達成される。この理由は、0.4よりも少ないと、C、Siといった還元剤が不足してSiO₂微粉末の回収率が悪くなるからであり、逆に2.0よりも多いと、炭素含有物の場合にSiCが生成したりしてやはりSiO₂微粉末の回収率が悪くなるからである。

また、発生するSiO₂蒸気に対する外部から導入

する非酸化性ガスの体積比は、0.5～500の範囲内にすることにより、SiO₂微粉末の回収率を向上させることができる。0.5よりも少ないと、発生したSiO₂蒸気あるいは凝縮したSiO₂粉末を被熱処理物から搬送するのに非酸化性ガスの量が不足してSiO₂微粉末の回収率が低くなるからであり、逆に、500を越えると、SiO₂の回収率は良いが、導入する非酸化性ガスの量が多すぎて、不経済であるばかりか、真空ポンプの能力によっては、減圧脱珪熱処理の際の必要な真空度である0.1気圧以下が確保できなくなるからである。

第3図は、本発明方法によって製造したSiO₂微粉末の透過電子顕微鏡写真を示す。本発明によって得られるSiO₂微粉末は、一次粒径が0.1μm(1000Å)以下であるが、条件の如何によっては100～200Åの均一な超微粉粒の製造も可能である。

なお、本発明によって得られた超微粉末は色調は黄土色でX線的にはアモルファスであった。また、大気中で熱処理した場合、黄土色の微粉末は

真白な SiO_2 の微粉末となることが確かめられた。

(実施例)

例 1

SiO_2 含有物99.5%の SiO_2 粉末、 ZrO_2 と SiO_2 の合計含有物99.5%のジルコン粉末、あるいは CaO と SiO_2 の合計含有物99.5%のワラストナイト粉末に、第1表に示した混合モル比で炭素含有物、もしくは金属珪素粉末を均一に混合し、同じく第1表に示した減圧熱処理条件で熱処理を行った。用いた真空炉は誘導加熱方式で、 SiO 回収用バグフィルター装置を真空炉の炉殻と真空ポンプの間に設置された第1図の形式の装置を用いた。

第1表に SiO 微粉末の回収率を示す。第1表の結果から明らかなように、本発明によれば、 SiO 微粉末が効率良く製造できることがわかる。

第 1 表

	原 料 混 合 物			減 圧 熱 処 理 条 件						SiO 微粉末 回収率 (wt%)
	SiO_2 源	炭素含有物または 金属珪素粉末	(混合比)	温度 (℃)	時間 (hr)	圧力 (mmHg)	注入種	注入量		
比較例1	SiO_2 粉末	石炭ピッチ	C/ $\text{SiO}_2=1.3$	1550℃	5	0.0002	なし	0		15
比較例2	"	"	" =1.3	1550℃	5	0.2	Ar	5		45
実施例1	"	"	" =1.3	1550℃	5	0.09	Ar	5		67
比較例3	"	"	" =1.3	1250℃	100	0.001	Ar	1		25
実施例2	"	"	" =1.3	1400℃	100	0.001	Ar	1		57
比較例4	"	"	" =0.3	1600℃	3	0.01	Ar	5		45
実施例3	"	"	" =0.5	1600℃	3	0.01	Ar	5		60
実施例4	"	"	" =2.0	1600℃	3	0.01	Ar	5		81
比較例5	"	"	" =2.5	1600℃	3	0.01	Ar	5		43
実施例5	"	金属珪素粉末	Si/ $\text{SiO}_2=1.2$	1700℃	2	0.01	H_2	10		170
実施例6	ジルコン粉末 ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)	石油コークス粉末	C/ $\text{SiO}_2=1.0$	1600℃	3	0.01	H_2	10		93
実施例7	"	金属珪素粉末	Si/ $\text{SiO}_2=1.0$	1700℃	2	0.01	H_2	10		180
比較例6	ワラストナイト 粉末($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	カーボンブラック	C/ $\text{SiO}_2=1.5$	1550℃	10	0.01	Ar	0.3		31
実施例8	"	"	" =1.5	1550℃	10	0.01	Ar	0.6		59
実施例9	"	"	" =1.5	1550℃	10	0.1	Ar	50		85

* 発生する SiO 蒸気に対する注入するガスの体積比

** SiO_2 粉末あるいは、 SiO_2 を含む珪化物中の SiO_2 成分から計算した SiO 回収率

例 2

ZrO_2 と SiO_2 の合計含有物が 99.5% で平均粒径が $0.95 \mu m$ のジルコン粉末と一次粒の平均粒径が 210 人のカーボンブラック（東海カーボン製 シースト 6）とを均一混合し、該混合物から $15mm \times 30mm$ の形成体を多量調製し、これらの成形体をカーボン製の容器に充填して本発明の第 2 図に示した減圧脱珪熱処理装置を用いて第 2 表に示す熱処理条件にて減圧脱珪処理を行い、得られたジルコニア粉末の純度、粉末回収装置における SiO_2 微粉末の回収率を求めた。

なお、この例では第 2 表から明らかなように、 SiO_2 超微粉とともに高純度なジルコニア粉末も効率良く回収することができる。とくに、ジルコンと炭素含有物の混合物の処理量を増加した場合、発生する SiO_2 蒸気も多くなるが、本発明の場合、 SiO_2 蒸気あるいは SiO_2 粉末を送送させるための非酸化製ガスを導入することにより、 SiO_2 粉末の送送効率の向上によって SiO_2 粉末の回収効率およびジルコニア粉末の高純度の改善が認められた。

第 2 表

	熱 処 理 条 件				ジルコニア粉末の純度 (wt%)	SiO_2 微粉末回収率 (wt%)
	ジルコン+C [*] 処理重量 (kg)	温度 (°C)	時間 (hr)	圧力 (気圧)	雰囲気	
実施例10	3	1500	5	0.01	Ar 注入	90
実施例11	3	1600	3	0.01	Ar 注入	95
実施例12	10	1500	6	0.01	Ar 注入	95
実施例13	10	1600	4	0.01	Ar 注入	96

* ジルコン (ZrO_2 ・ SiO_2) 中の SiO_2 と C (カーボンブラック) の配合比: C/ SiO_2 (モル) = 1.2

** ジルコン (ZrO_2 ・ SiO_2) 中の SiO_2 から計算した SiO_2 量に対する回収装置での回収割合 (wt%)

*** 発生する SiO_2 蒸気に対する注入するガスの体積比: 10

(発明の効果)

以上述べたように、 SiO_2 粉末あるいは SiO_2 を含む酸化物粉末などの SiO_2 系原料と、炭素含有物または金属珪素粉末とからなる混合物を本発明の装置を用いて減圧熱処理を施すことにより、 SiO_2 微粉末または SiO_2 微粉末と原料中に含まれる成分である酸化物粉末（例えばジルコニア粉末）などを効率良く製造できる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明にかかる製造装置の一例を示す略線図、

第 2 図は、本発明にかかる別の製造装置例を示す略線図、

第 3 図は、本発明によって得られた SiO_2 超微粉の透過電子顕微鏡写真である。

- | | |
|-----------|------------|
| 1…炉 | 2…容器 |
| 3…加熱装置 | 4、4'…導入管 |
| 5…フード | 6、6'…送送路 |
| 7…回収装置の胴部 | 8…回収用フィルター |
| 9…バルブ | 10…接続パイプ |

11…マッフル

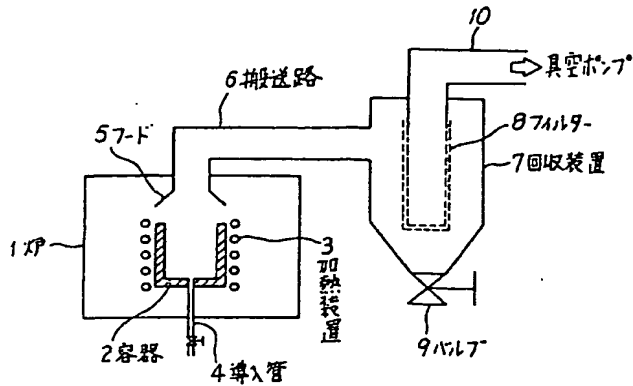
特 許 出 願 人 川 崎 製 鉄 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 杉 村 曉 秀

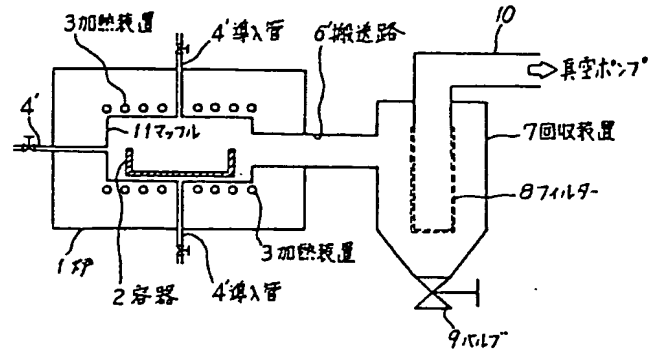
同 弁 理 士 杉 村 興 作



第1図



第2図



第3図



手 続 補 正 書 (方式)

昭和60年11月8日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特 許 願 第 165676号

2. 発明の名称

SiO₂微粉末の製造方法およびその装置

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

(125) 川 崎 製 鉄 株 式 会 社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(581)2241番(代表)

氏 名 (5925)弁理士 杉 村 曉 秀

住 所 同 所

氏 名 (7205)弁理士 杉 村 興 作

5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

6. 補正命令の日付 昭和60年10月29日

7. 補正の内容 (別紙の通り)

方式
番 表

移 本

- 1 明細書第19頁第15行目の「の透過電子顕微鏡写真である。」を、「の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。」に訂正する。

代理人弁理士 杉 村 暁 秀
外1名

